

18. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 5 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J . P 2 0 0 3 - 0 9 0 8 5 9]

出 願 人 P S ジャパン株式会社
Applicant(s):

REC'D 10 JUN 2004

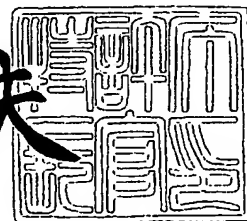
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030429

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 51/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区小石川一丁目 4 番 1 号 エー・アンド・エムスチレン株式会社内

【氏名】 遠藤 茂

【特許出願人】

【識別番号】 500199479

【氏名又は名称】 エー・アンド・エムスチレン株式会社

【代表者】 荒浪 淳

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048596

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011546

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

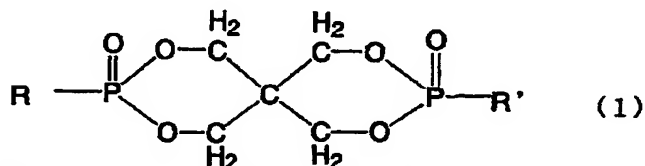
【発明の名称】 難燃樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 500℃における加熱重量減少残さが20%未満のステレン系樹脂100重量部、(B) ハロゲン化合物を有しない難燃成分1～50重量部からなり、成分(B)はその分子量が200～2000であり、成分(A)中に平均粒子径0.01～3μmで粒子状に分散し、且つ500℃における加熱重量減少残さが20%以上で、100℃～400℃に溶融点を持つことを特徴とする難燃樹脂組成物。

【請求項 2】 成分(B)が下記式(1)であらわされるリン系難燃剤である請求項1記載の難燃樹脂組成物。

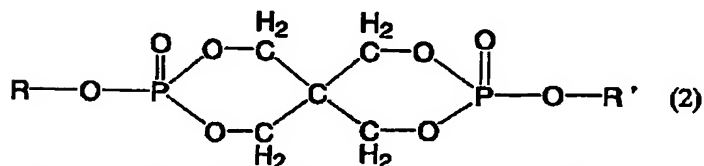
【化1】



(式(1)中、RおよびR'は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す)

【請求項 3】 成分(B)が下記式(2)であらわされるリン系難燃剤である請求項1記載の難燃樹脂組成物。

【化2】

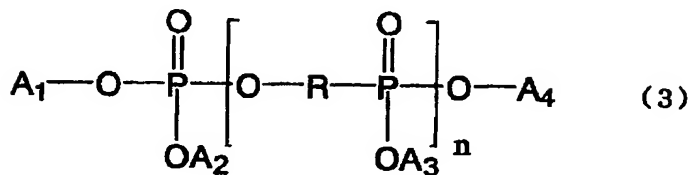


(式(2)中、RおよびR'は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す)

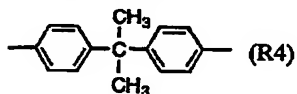
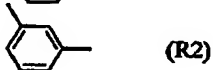
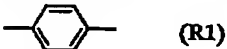
【請求項 4】 更に成分 (B) 以外のハロゲン化合物を有しない難燃成分 (C) を 0.1～40 重量部含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 5】 成分 (C) が下記式 (3) の化合物を含む請求項 4 記載の難燃樹脂組成物。

【化 3】



(式中、n は 1～10 の正数であり、A1～A4 は各々独立に、フェニル基、トリル基またはキシリル基である。また、n が 2 以上の場合、複数ある A3 は各々同一でも異なってもよい。また R は下記式 (R1)～(R4) から選ばれる基である)



【請求項 6】 更に相溶化剤として、極性基を有する構造単位を必須単位とした (共) 重合体成分 (D) を、0.2～10 重量部を含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 7】 (A) スチレン系樹脂が (a) : シス 1, 4 結合を 90 モル % 以上で構成されるハイシスポリブタジエンからなるゴム状重合体 3～15 重量 % を含むゴム変性スチレン系樹脂であって、(b) : ゴム変性スチレン系樹脂中のメチルエチルケトン/アセトン混合溶液不溶分の割合が 10～30 重量 %、(c) : (b) / (a) = 2.0～3.5、(d) : ゴム変性スチレン系樹脂中に分散しているゴム状重合体の平均粒子径が 0.8～3.0 μm、(e) : ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数が 9.0～11.5 である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 8】 (A) スチレン系樹脂が、ゴム変性ポリスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルのブレンド体であり、該ブレンド体中のゴム変性スチレン系樹脂の量が 60 重量%以上である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 9】 UL 94 規格の V-2 を満たす電気・電子機器内部部品用の請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 10】 UL 94 規格の V-2 を満たす電気・電子機器外装用の請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 11】 UL 94 規格の V-0 を満たす電気・電子機器外装用の請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の難燃樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属するの技術分野】

本発明は、ハロゲン化合物を有しない難燃性に優れた難燃樹脂組成物に関する。更に詳しくは、難燃性、耐熱性、流動性、耐衝撃性バランスに優れ、更に離型性、耐金型汚染性に優れた難燃樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、スチレン系樹脂は耐衝撃性、成形加工性、剛性等の良好なバランスを有する安価な汎用樹脂として、電気・電子機器、OA 機器や食品包装材料に広く使用されている。これらの製品のうち、電気・電子機器、OA 機器等に関しては難燃化が要求されることが多く、スチレン系樹脂と難燃剤を混合したスチレン系難燃樹脂が多く使用されている。スチレン系樹脂の難燃化方法としては、従来よりハロゲン系難燃剤が多く使用されているが、現在は環境問題などからノンハロゲン系の難燃剤を使用するスチレン系樹脂の要求が強い。

【0003】

このような要求に対し、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートを利用した難燃樹脂が多く開発されている。ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートは燃焼時比較的多くのチャー（炭化物）を形成し、表面を被覆するため樹脂内部

で発生する分解ガスの燃焼場への供給を遅延させることにより、難燃性を付与できる。これらの樹脂は、リン系難燃剤やシリコン系難燃剤の添加により、一層の難燃効果を発揮する。しかしながら、ポリフェニレンエーテルは流動性に劣り、難燃樹脂組成物にした時、成形性に劣るという欠点をもつ。また、ポリカーボネートも成形性に劣るとともに、加水分解性があるため、リサイクル性に劣るという欠点を有する。

【0004】

一方で燃焼時にチャーを形成しない樹脂は、それ自身が易燃焼性であり、一般にハロゲン化合物を使用せずに難燃化した場合、難燃剤を大量に添加する必要があるため、難燃性と物性バランスを両立するのが困難である。例えばスチレン系樹脂は、その成形性や物性バランス、コストに非常に優れた樹脂で一般に多く使用されているが、燃焼時のチャー形成能力が少なく、それ自体の難燃性は非常に低い。これらの樹脂は従来ハロゲン系難燃剤を用いて難燃化しており、ハロゲン系難燃剤を用いずに難燃化することには困難を伴う。ハロゲン系難燃剤を用いずに難燃化する従来技術としては、赤リンを添加する方法、有機リン系難燃剤を添加する方法、ポリフェニレンエーテルやポリカーボネートを添加する方法、無機系難燃剤を添加する方法、シリコン系難燃剤を添加する方法等がある。このうち、赤リンを添加する場合にはホスフィンガスが発生する為安全性に問題があること、有機リン難燃剤を添加する場合には耐熱が大幅に低下すること、ポリフェニレンエーテルを添加する場合には成形性が低下すること、ポリカーボネートを添加する場合には成形性やリサイクル性が低下すること、無機系難燃剤を添加する場合には難燃性が不十分で耐衝撃性が低下すること、シリコン系難燃剤を添加する場合には、難燃性が十分に得られないことや高価になる等の欠点を有していた。

【0005】

さらに、電気・電子機器はTVや複写機などの大型の形状や、比較的小型の形状である事務機内部部品やオーディオ機器など外装部材でも複雑な形状を有するものも多く、上記難燃性、耐衝撃性、耐熱性に加え、成形時のかじりや擦り傷を防ぐための良好な離型性を要求される。一般的に様々な難燃剤を加える難燃組成

物は離型性が悪化する傾向にあり、この問題を解決するため、比較的多量の高級脂肪酸の金属塩や脂肪族アミド化合物等の離型剤を添加する。そのため離型剤や更には難燃剤による金型汚染性の問題も依然として存在している。

これらの問題に対し、特許文献1では、スルホン酸基を有するスチレン系樹脂を中心とした、特定性状を有する難燃成分を含有した難燃樹脂組成物を開示しており、耐衝撃性、耐熱性、流動性、外観に優れた効果を示しているが、スルホン酸基を有するスチレン系樹脂の製造が汎用的ではなく、また離型性、耐金型汚染性に関する記述もない。

【0006】

特許文献2では、耐熱性に非常に優れたリン系難燃剤を含有するスチレン系難燃樹脂組成物を開示しているが、通常該リン系難燃剤は耐衝撃性低下の度合いが激しく、その改良方法や更に離型性や耐金型汚染性に関する記述は無い。

また、特許文献3においても、特許文献2同様の耐熱性と難燃性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物の開示があるが、具体例となっている対象樹脂はポリフェニレンエーテルやナイロン、ポリカーボネート等であり、スチレン系樹脂を主体とした樹脂組成物の開示はなく、また流動性、離型性に関する記述もない。

したがって、従来の技術において、スチレン系樹脂のようなチャー形成能の低い易燃焼性樹脂に対して、ハロゲン化合物を有しないで、難燃性、耐熱性、流動性、耐衝撃性バランスに優れ、且つ離型性と耐金型汚染性に優れた難燃樹脂組成物を得ることは困難であった。

【0007】

【特許文献1】

特開2002-155179号公報

【特許文献2】

特開2002-037973号公報

【特許文献3】

特開平05-163288号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる現状に対し、チャー形成能の低いスチレン系樹脂においても、ハロゲン化合物を有しない、難燃性に優れ、且つ耐熱性、流動性、耐衝撃性バランス及び離型性、耐金型汚染性に優れる、電気・電子機器に好適なスチレン系難燃樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、チャー形成能の低いスチレン系樹脂に、特定範囲の分子量の、燃焼時にチャーを形成し且つ特定の温度範囲で熔融する、ハロゲン化合物を有しない難燃成分を粒子状に微分散させてなる難燃樹脂組成物が本課題を達成することを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は (A) 500℃における加熱重量減少残さが20%未満のスチレン系樹脂100重量部、(B) ハロゲン化合物を有しない難燃成分1～50重量部からなり、成分(B)の分子量が200～2000であり、成分(A)中に平均粒径0.01～3μmで粒子状に分散し、且つ成分(B)の500℃における加熱重量減少残さが20%以上で、100℃～400℃に溶融点を持つことを特徴とする難燃樹脂組成物である。

尚、上記「500℃における加熱重量減少残さ」は、後述する【実施例】「成分(B)の分析値：(a)加熱重量減少残さ」での定義を意味する。

【0010】

本発明において、重要なことはスチレン系樹脂にチャー形成能の高い難燃成分を微分散させることである。スチレン系樹脂と適度な相溶性を有するチャー形成能の高い難燃成分を微分散させることにより、ポリフェニレンエーテルを多量に添加した時のような成形性の低下を招かず、耐熱性の低下も少なく、また100℃～400℃に溶融点をもつことにより、燃焼時にチャー化した分散成分が連結し表面を均一に被覆する効果が高まり、難燃性の効果が高まると考えられる。また、チャー形成能の高い難燃成分の分子量を比較的小さくし、且つ混練方法や相溶化剤によって分散状態を制御することにより、より均一に微分散するようになり、その結果、難燃性、耐衝撃性が向上するものと考えられる。また、微分散した難燃成分が、表面近傍に多数存在することにより、金型との密着性が低減され

離型性が向上するものと考えられ、その結果、従来使用してきた離型剤の添加量を少なく抑えることができるため、離型性、耐金型汚染性のバランスが向上するものと考えられる。以上の効果から、難燃性、耐衝撃性、耐熱性、流動性に優れ、且つ離型性と耐金型汚染性に優れた難燃樹脂組成物の達成が可能となる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明における500℃における加熱重量減少残さが20%未満のスチレン系樹脂とは、特に限定されるものではないが、非ゴム変性スチレン系樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂、(非)ゴム変性スチレン系樹脂と他樹脂とのブレンド体が含まれる。非ゴム変性スチレン系樹脂はスチレン系単量体を重合させることにより製造することができる。ゴム変性スチレン系樹脂は、非ゴム変性スチレン系樹脂マトリクス中にゴム状重合体粒子が分散しており、ゴム状重合体の存在下にスチレン系単量体を重合させることにより製造することができる。

【0012】

本発明におけるスチレン系単量体としては、スチレンの他、 α -メチルスチレン、 α -メチル p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、t-ブチルスチレンあるいはプロモスチレン、クロロスチレン、インデンなどが例示できるが、スチレンが好ましい。これらのスチレン系単量体は一種もしくは二種以上使用することができる。

また、必要に応じ、スチレン系単量体と共重合可能な他の不飽和単量体と組み合わせて使用しても良い。共重合可能な他の不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸やアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステルなどの不飽和カルボン酸のアルキルエステル、更にアクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミドなどがあげられる。これらは、2種以上組み合わせて使用することができる。これら、スチレン系単量体と共重合可能な不飽和単量体は、50重量%以下であることが好ま

しい。

【0013】

ゴム状重合体とは、ポリブタジエン、ポリイソブレン、天然ゴム、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などを使用することができるがポリブタジエンまたはスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。ポリブタジエンは、シス含有率の高いハイシスポリブタジエン、シス含有率の低いローシスポリブタジエンの双方を用いることができる。また、スチレン-ブタジエン共重合体は、ランダム構造、ブロック構造の双方を用いることができる。これらのゴム状重合体は一種もしくは二種以上使用することができる。また、ブタジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴムを使用することもできる。

【0014】

これらのゴム状重合体の中で特に好ましいのは、シス1, 4結合が90モル%以上で構成されるハイシスポリブタジエンである。該ハイシスポリブタジエンにおいては、ビニル1, 2結合が6モル%以下で構成されることが好ましく、3モル%以下で構成されることが特に好ましい。また該ハイシスポリブタジエンの構成単位に関する異性体であるシス1, 4、トランス1, 4、ビニル1, 2構造を有するものの含有率は、赤外分光光度計を用いて測定し、モレロ法によりデータ処理することにより算出できる。また、該ハイシスポリブタジエンは、公知の製造法、例えば有機アルミニウム化合物とコバルトまたはニッケル化合物を含んだ触媒を用いて、1, 3ブタジエンを重合して容易に得ることができる。

【0015】

スチレン系樹脂中に含まれるゴム状重合体の含有量(a)は3~15重量%が好ましく、更に好ましくは5~13重量%である。ゴム状重合体の含有量が3重量%より少ないとスチレン系樹脂の耐衝撃性が低下し、また15重量%を越えると剛性が低下する。

ゴム状重合体粒子は、スチレン系樹脂マトリクス樹脂中に粒子状に分散している。ゴム状重合体粒子の平均粒子径は0.15~3.0 μm の範囲にあることが好ましい。特に、スチレン系樹脂がゴム変性ポリスチレンの場合、平均粒子径は

0.8～3.0 μm の範囲にあることが好ましい。また、スチレン系樹脂がゴム変性アクリルニトリル-スチレン共重合体の場合、好ましい平均粒子径は0.15～0.5 μm になる。

【0016】

ゴム変性スチレン系樹脂中のメチルエチルケトン／アセトン混合溶液不溶分の割合（b）は、10～30重量％が好ましく、より好ましくは15～26重量％である。その割合（b）が10重量％より少ないと耐衝撃性が低下し、また30重量％を越えると剛性が低下する。

尚、上記「ゴム変性スチレン系樹脂中のメチルエチルケトン／アセトン混合溶液不溶分の割合（b）」は、後述する【実施例】「成分（A）の分析値：（3）メチルエチルケトン／アセトン混合溶液不溶分の割合（％）（ゲル含量と定義）」での定義を意味する。

また、ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体含有量（a）と上記メチルエチルケトン／アセトン混合溶液不溶分（b）の割合は、 $(b)/(a) = 2.0 \sim 3.5$ であることが耐衝撃性に好ましい範囲である。

【0017】

ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数（e）は9.0～11.5の範囲が好ましく、9.5～10.5が更に好ましい。9.0未満であると、耐衝撃性が低下し、11.5を超えると着色むらが生じる。

尚、上記「ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数（e）」は、後述する【実施例】「成分（A）の分析値：（6）ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数」での定義を意味する。

本発明において、最も耐衝撃性、流動性バランスが良好な範囲は、上記効果の組み合わせにより、スチレン系樹脂が（a）：ゴム状重合体含有量3～15重量％、（b）：ゴム変性スチレン系樹脂中のメチルエチルケトン／アセトン混合溶液不溶分の割合が10～30重量％、（c）： $(b)/(a) = 2.0 \sim 3.5$ 、（d）：ゴム変性スチレン系樹脂中に分散しているゴム状重合体の平均粒子径が0.8～3.0 μm 、（e）：ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数が9.0～11.5になることである。

【0018】

スチレン系樹脂の分子量は、還元粘度で0.4～0.8 dl/gの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.45～0.7 dl/gの範囲である。還元粘度の測定条件は、ポリスチレンの場合トルエン溶液中で30℃、濃度0.5 g/dlの条件で、また不飽和ニトリルスチレン系共重合体の場合メチルエチルケトン溶液中で30℃、濃度0.5 g/dlの条件にて測定する。

(非) ゴム変性スチレン系樹脂と他樹脂とのブレンド体においては、他樹脂としてポリフェニレンエーテルが好ましい。ポリフェニレンエーテルは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)やポリ(2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体などが好ましい。ポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより製造できる。ポリフェニレンエーテルの分子量は、還元粘度で0.2～0.7 dl/gの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.3～0.6 dl/gの範囲である。ここで還元粘度の測定条件は、クロロホルム溶液中で30℃、濃度0.5 g/dlの条件である。

【0019】

スチレン系樹脂の製造方法は特に制限されるものではないが、ゴム状重合体の存在下、スチレン系単量体(および溶媒)を重合する塊状重合(または溶液重合)、または反応途中で懸濁重合に移行する塊状-懸濁重合、またはゴム状重合体ラテックスの存在下、スチレン系単量体を重合する乳化グラフト重合にて製造することができるが、塊状重合および塊状-懸濁重合が好ましい。塊状重合においては、共役ジエン系ゴムとスチレン系単量体および必要に応じて有機溶媒、有機過酸化物、連鎖移動剤を添加した混合溶液を完全混合型反応器または槽型反応器と複数の槽型反応器を直列に連結し構成される重合装置に連続的に供給することにより製造することができる。

【0020】

スチレン系樹脂と他樹脂とのブレンド体の製造方法は特に限定されない。一般に、単軸、特殊単軸押出機あるいは2軸押出機で熔融混練することにより得られる。本発明における好ましいスチレン系樹脂と他樹脂とのブレンド体にはゴム変

性ポリスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルのブレンド体があげられる。該ブレンド体中のゴム変性スチレン系樹脂の量が60重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは70重量%以上である。ゴム変性スチレン系樹脂の量が60重量%未満であると、流動性が低下して好ましくない。

本発明において、ハロゲン化合物を有しない難燃成分 (B) は、成分 (B) が成分 (A) 中に平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以下で粒子状に分散し、成分 (B) が、 500°C における加熱重量減少残さが20%以上で、且つ $100^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ に溶融点を持つことが必要である。成分 (B) の平均粒子径は $0.01\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $0.05\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ である。成分 (B) の平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ より大きいと、難燃性、衝撃性が低下し、 $0.01\ \mu\text{m}$ より小さいと耐熱性が低下する。

【0021】

また、成分 (B) の 500°C における加熱重量減少残さが20%以上であることが好ましく、更に好ましくは加熱重量残さが30%以上である。加熱重量残さが20%未満であると難燃性が低下する。また、成分 (B) は $100^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ に溶融点を持つことが好ましく、溶融点が 100°C 未満であると耐熱性が低下し、また 400°C より高いと燃焼性が低下する。また、成分 (B) の分子量は200~2000であることが好ましく、分子量が200を下回ると金型汚染が発生し易くなり、2000を超えると難燃性が低下する。

成分 (B) は、上記を満足するものであれば特に限定されない。好ましい例としては、成分 (B) が下記式 (1) および (2) であらわされるリン系難燃剤があげられる。

【0022】

ピルであることが特に好ましい。

【0025】

上記式(1)により表されるの難燃剤の製法は、一般的に隣接ジオール骨格に例えばR、R'に相当するアルキル、シクロアルキル、アラルキルまたはアリールホスホン酸ジクロリドを反応させることにより得られる。これらの反応は、例えば特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号公報に開示されている。具体的には、ペンタエリスリトールに、メチルホスホン酸ジクロリド、フェニルホスホン酸ジクロリド、ベンジルホスホン酸ジクロリド等を反応させることにより得られる。

また、上記式(2)により表されるの難燃剤の製法は、一般的に隣接ジオール骨格にオキシ3塩化リンを反応させた後に、例えばR、R'に相当するフェノール性水酸基等を反応させることにより得られる。これらの反応は、例えば特開平9-183786号公報やJ. Org. Chem.、24巻、630~635ページ(1959)に記載されている方法がある。具体的には、ペンタエリスリトールにオキシ3塩化リンを反応させた後、フェノール、2,6-ジメチルフェノール、クレゾール等を反応させることによって得られる。

【0026】

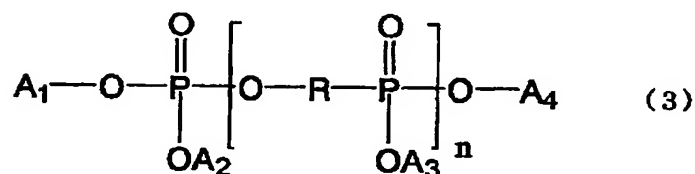
本難燃樹脂組成物は成分(A)と成分(B)の他、成分(C)を補助的な難燃剤として用いることにより更に難燃性及び機械的物性バランスが好ましくなる。成分(C)として用いる難燃剤は成分(B)以外のリン系難燃剤や無機系難燃剤、シリコン系難燃剤があげられるが特に制限はない。リン系難燃剤としては、有機リン、赤リン、無機系リン化合物があげられる。有機リンの例としては、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒ

ドロキシフェニルジフェニルホスフェート、トリスノニルフェニルフォスフェートなどのリン酸エステルやメチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイトなどを挙げることができる。

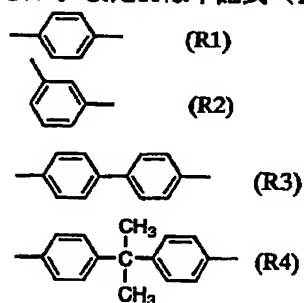
【0027】

縮合リン酸エステル系難燃剤は、下記式（3）の化合物

【化6】



（式中、nは1～10の正数であり、A1～A4は各々独立に、フェニル基、トリル基またはキシリル基である。また、nが2以上の場合、複数あるA3は各々同一でも異なってもよい。またRは下記式（R1）～（R4）から選ばれる基である）



が挙げられ、上記式（3）の具体例としては、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジ-2,6-ジキシレニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジクレジルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジ-2,6-ジキシレニルホスフェート）等が挙げられる。

【0028】

赤リンとは、一般の赤リンの他に、表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で

被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の液膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

本発明において使用する上記無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

これらリン系難燃剤は単独または2種類以上を併用して用いることができる。

【0029】

無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが好ましい。

更に、シリコン系難燃剤としては、例えば、 RSiO を含む化合物が挙げられ、 R は例えば、フェニル基、キシリル基等のアリール基、メチル基、プロピル基等のアルキル基、また、アルケニル基等がある。一般的に、ポリオルガノシロキサン類があげられる。

【0030】

これらハロゲン化合物を含有しない難燃成分(C)の中でも特に好ましいのは、上記式(3)で表される縮合リン酸エステルであり、特に好ましい化合物はビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジー2,6-ジキシレニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジー2,6-ジキシレニルホスフェート)である。

本発明においては、成分(B)の分散状態が難燃性、耐衝撃性、更には離型性を向上させる上において重要で、即ち、より適度に微分散させることが必要であ

る。分散粒径のコントロールは、混練による方法、及び／または相溶化剤による方法があげられる。混練により分散粒子を微粒子化する方法は、2軸押出機を用いること、混練時の設定最高温度を成分(B)の熔融温度以上、熔融温度+25℃以下の温度範囲にし、混練時のせん断を大きくかけることが重要である。上記の範囲を下回ると成分(B)の熔融が十分でなく大きな分散粒径となり、また、上回ると、やはり成分(B)の分散粒径が大きくなり、いずれも難燃性、耐衝撃性、離型性が悪化する。

【0031】

また、相溶化剤成分(D)により分散粒径をコントロールすることもできる。相溶化剤としては、極性基を有する構造単位を必須単位とした(共)重合体成分であることが好ましい。極性基を有する構造単位を必須単位とした重合体成分とは、例えば(メタ)アクリル酸単位、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位、(メタ)アクリロニトリル単位、無水マレイン酸単位、Nフェニルマレイミド単位、エポキシ基を有する単位、アミド基を有する単位等が挙げられ、これらは単独に用いても、2つ以上を共重合させた重合体としても良い。また、スチレン系単位等非極性単位との共重合体とすることも可能である。

【0032】

これらの中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体、および該単位とスチレンとの共重合体、アクリロニトリルとスチレンとの共重合体が好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体の場合、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、2エチルヘキシルアクリレートの単独重合体及び共重合体、またはスチレンとの共重合体が好ましい。アクリロニトリルとスチレンの共重合体の場合、スチレンとアクリロニトリルの組成比を、1~30重量%の範囲で広く有し、且つ平均アクリロニトリル重量%が5~20重量%である共重合体も相溶性の点から好ましい。共重合の形は、ポリスチレンに極性成分がブロックまたはグラフト重合した重合体のいずれも可能である。成分(D)の重量平均分子量は1000~50000の範囲にあることが好ましい。

各成分の添加量は、成分(A) 100重量部に対し、成分(B) 1~50重量

部が好ましく、更に好ましくは成分 (B) が 2～30 重量部である。成分 (B) の配合量が 1 重量部未満であると難燃性が悪化し、50 重量部より多いと耐衝撃性が低下する。成分 (C) を使用する場合 0.1～40 重量部配合するのが好ましく、特には 2～20 重量部配合するのが好ましい。

【0033】

本発明の難燃樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はないが、例えば成分 (A)、(B) (及び必要に応じ成分 (C)) を一括ブレンドし、2 軸押出機で成分 (B) の熔融温度～300℃の範囲で熔融混練する方法や成分 (A) + (B) をブレンドし、2 軸押出機で熔融混練する途中で必要に応じ成分 (C) をサイドフィードする方法、また同様に成分 (A) を熔融混練する途中で成分 (B) (及び必要に応じ成分 (C)) をサイドフィードする方法、更には、成分 (A) + (B) の一部をブレンドし、2 軸押出機で熔融混練する途中で成分 (B) の残分 (及び必要に応じ成分 (C)) をサイドフィードする方法などがあげられる。

なお、本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物を得るにあたり、必要に応じシリコンオイル、ミネラルオイル、可塑剤、潤滑剤、酸化防止剤等の添加剤を重合過程の任意の位置で添加することができる。

【0034】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明は実施例により限定されるものではない。以下に用いる部数は重量部とする。

尚、本発明の実施例における測定方法は以下のとおりである。

以下に記す%は、特に断らない限りは重量%を意味する。

成分 (A) の分析値:

(1) ゴム状重合体中のシス 1, 4 結合量 (%)

赤外分光光度計を用いて測定し、モレロ法によりデータ処理することにより算出した。

(2) スチレン系樹脂中のゴム状重合体の含有量 (%) (ゴム含量と定義)

ブタジエンセグメントの結合様式を踏まえた上で、熱分解ガスクロマトグラフィーを測定し、ブタジエンセグメント量からゴム状重合体の含有量を算出した。

【0035】

(3) メチルエチルケトン／アセトン混合溶液不溶分の割合 (%) (ゲル含量と定義)

ゴム変性スチレン系樹脂約 1 g (W) を精秤し、メチルエチルケトン／アセトン混合溶媒 (混合重量比 90／10) 20 ミリリットル加え、振とう機で 60 分かけ溶解させる。次に、R20A2 型ローターを備えた日立製作所製 h i m a c C R 20 型遠心分離機を用い、0℃、20,000 r p m で 60 分遠心分離後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、沈殿した不溶分重量を精秤する (W c)。ゲル含量は以下の式により求める。

$$\text{ゲル含量 (b)} = W c / W \times 100$$

(4) ゴム量に対するゲル含量の割合

(2) より求めたゴム含量 (a) と (3) より求めたゲル含量 (b) により、次の式により求めた。 ゴム量に対するゲル量の割合 = (b) / (a)

【0036】

(5) ゴム状重合体の平均粒子径

ゴム粒子径は樹脂組成物をチオシアン酸アンモニウム (1 v o l %) のジメチルホルムアミド溶液に溶解させ、得られた試料について粒径分布測定装置 (日科機社製コールタカウンタマルチサイザー 2 型、アパチャーチューブ径 30 μ m) により求めた体積メジアン径とする。

(6) ゴム変性スチレン系樹脂のトルエン中での膨潤指数

ゴム変性スチレン系樹脂約 1 g を遠心分離用沈殿管に入れ、トルエン 20 ミリリットル加え、振とう機で 60 分かけ溶解させる。次に、R20A2 型ローターを備えた日立製作所製 h i m a c C R 20 型遠心分離機を用い、0℃、20,000 r p m で 60 分遠心分離後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、膨潤したトルエン不溶分重量を精秤する (W s)。次に、膨潤したトルエン不溶分を真空乾燥機に入れ、130℃、1 時間常圧乾燥した後、30 分真空乾燥し、乾燥後のトルエン不溶分重量を精秤する (W d)。膨潤指数は以下の式により求める。

$$\text{膨潤指数} = W s / W d$$

【0037】

(7) 還元粘度

還元粘度はスチレン系樹脂の分子量の指標となる。トルエン溶液中で30℃、濃度0.5 g/dlの条件で測定した。

成分(B)の分析値:

(a) 加熱重量減少残さ

熱重量天秤試験(TGA法)を用いて測定し、チャー形成能力の指標とした。島津製作所製熱重量測定装置TGA-50を用い、窒素気流下、10℃/分にて昇温し、500℃での残量(%)を加熱重量残さとした。

(b) 溶融点

示差熱試験(DSC法)を用いて測定した。島津製作所製熱流束示差走査熱量計DSC-50を用い、窒素気流下、10℃/分にて昇温し、ベースラインと吸熱ピーク立ち上がり部の各接線の交点とした。

【0038】

(c) 分散粒子径

四酸化オスミウムで染色したゴム強化スチレン系樹脂組成物から厚さ75 nmの超薄切片を作成、電子顕微鏡撮影し、倍率10000倍の写真(図1参照)とした。写真中、黒く染色された粒子が成分(A)中に含まれるゴム状重合体であり、グレー色に染色された粒子及び白く抜けた穴が(B)成分である。(B)成分は超薄切片作成時、切片から脱離する場合があります、その場合白く抜けた穴となる。ここで測定対象の(B)成分は、グレー色に染色されている粒子及び白く抜けた穴とする。図1に示す写真から(B)成分の粒子径を測定し、数式(N1)により平均粒子径を算出した。

$$\text{平均粒子径} = \Sigma n_i D_i^3 / \Sigma n_i D_i^2 \quad (N1)$$

ここで、 n_i は粒子径 D_i の(B)成分粒子の個数、また、粒子径 D_i は写真中の粒子面積から円相当径とした時の粒子径である。本測定は画像解析装置IP-1000(旭化成社製)を用いて測定した。

【0039】

性能評価方法:

各種性能の評価方法については以下に示すとおりである。耐衝撃性はシャルピー衝撃強度で、耐熱性は加熱変形温度で、流動性はメルトフローレートを測定することにより評価した。

(1) シャルピー衝撃強度

ペレットを成形機 J 1 0 0 E - P (日本製鋼社製) で、シリンダー温度 2 2 0 ℃、金型温度 4 5 ℃ (I S O 2 9 4 - 1 の条件) にて成形し、試験は I S O 1 7 9 に基づき実施した。

(2) 加熱変形温度

上記成形片を用い、I S O 7 5 - 2 に基づき測定した。

(3) メルトフローレート

I S O 1 1 3 3 に基づき 2 0 0 ℃ にて測定した。

(4) 難燃性

米国アンダーライタース・ラボラトリー・インコーポレーションより出版された「UL 9 4 安全規格：機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」の 7 ~ 1 0 項目に記載の 9 4 V - 2, 9 4 V - 1, 9 4 V - 0 (以下「V - 2」、「V - 1」、「V - 0」と略す) の基準に従い、3. 0 mm 及び 1. 5 mm 短冊試験片にて測定した。

【 0 0 4 0 】

(5) 離型性

離型性の評価は、射出成形時に成形品を取り出す際、成形品内部に生じる離型抵抗の大きさにより発生する傷の程度により判断した。具体的には、外形で縦 5 0 mm、横 9 0 mm、深さ 4 0 mm、肉厚 2 mm の箱状の成形品でかつ、横の位置に 3 0 mm 間隔で厚さ 1 mm のリブを 2 枚有する金型を用いた。射出成形は成形機 J 1 0 0 E - P (日本製鋼社製) で、温度 2 2 0 ℃、金型温度 4 5 ℃ にて実施した。離型性の評価は、成形品内部に生じた離型時の傷の程度を以下の基準に従って行った。尚、該評価は傷を目視で判定するのに分かりやすいように黒色に着色して実施した。

◎：傷は全く発生しない

○：成形品内部のコーナー部分に点状にわずかに傷が確認できる。

△：成形品内部のコーナー部分に2 mm以下の線状の傷がわずかに確認できる。

×：成形品内部のコーナー部分に2 mmより大きな傷が線状に確認できる。

【0041】

(6) 耐金型汚染性試験

成形機 I S 5 5 E P N (東芝機械社製) を用い、金型温度を45℃、シリンダー温度220℃の条件にて、50 mm×100 mm×2.5 mmのプレートを連続成形した。1000ショット成形後の金型の状態を以下の基準で目視判定した。

○：金型付着物なし。

△：わずかに、白色固形物あるいは透明付着物が付着している。

×：白色固形物あるいは透明付着物が多量に付着している。

【0042】

実施例、比較例で用いた原材料は以下のものを用いた。

(1) ゴム変性スチレン系樹脂

ゴム変性スチレン系樹脂 (H I P S 1 ~ H I P S 5) は参考例1~5の方法にて製造した。

[参考例1] H I P S 1 の製造方法

スチレン単量体80重量%にハイシスポリブタジエンゴム (残留不飽和結合が1, 4-シス96%、1, 4-トランス2%、1, 2-ビニル2%で、ムーニー粘度が43、5%スチレン溶液粘度135センチポイズのもの) を6.5重量%溶解した溶液に、エチルベンゼン13重量%、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (日本油脂社製：商品名パーヘキサ3M) 0.03重量%、 α メチルスチレンダイマー0.10重量%および酸化防止剤0.05重量%を加えた原料液を、内容積6リットルの攪拌機付き槽型第1反応器に連続的に2リットル/h r. にて供給し、第1反応器出口の固形分濃度35%とするよう、温度を調節し、相転換を完了させ粒子を形成させた。また、第1反応機の攪拌数は、ゴム状重合体粒子径が1.7 μ mになるよう適宜調整した。更に、内容積6リットルの攪拌器付き槽型第2反応器、及び同型、同容量の第3反応器にて重合を継続させた。その際、第2、第3反応器出口の固形分濃

度を各々 55~60%、70~79%になるよう槽内温度を調整した。次いで、230℃の真空脱揮装置に送り未反応スチレン単量体および溶媒を除去し、押出機にて造粒し、ゴム強化スチレン系樹脂組成物を得た。該 HIPS の分析値は、ゴム含有量 8 重量%、ゴム粒子の平均粒子径 1.7 μm 、その他の分析値は表 1 に示すとおりとなった。

【0043】

[参考例 2~3]

参考例 1 において、1、1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンと α メチルスチレンダイマーの添加量、及び第 1 反応機の攪拌数を適宜調整して、表 1 に示す性質の HIPS を得た。それぞれ、HIPS 2、HIPS 3 とした。

[参考例 4]

参考例 1 において、使用するゴムをローシスポリブタジエンゴム (残留不飽和結合が 1, 4-シス 36%、1, 4-トランス 52%、1, 2-ビニル 12%で、ムーニー粘度が 55、5%スチレン溶液粘度が 165 センチポイズのもの) に変更し、1、1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンと α メチルスチレンダイマーの添加量、及び第 1 反応機の攪拌数を適宜調整して、表 1 に示す性質の HIPS 4 を得た。

【0044】

[参考例 5]

スチレン単量体 75 重量%にハイシスポリブタジエンゴム (残留不飽和結合が 1, 4-シス 96%、1, 4-トランス 2%、1, 2-ビニル 2%で、ムーニー粘度が 40、5%スチレン溶液粘度 60 センチポイズのもの) を 10 重量%溶解した溶液に、エチルベンゼン 14 重量%、1、1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (日本油脂社製: 商品名パーヘキサ 3 M) 0.04 重量%、 α メチルスチレンダイマー 0.20 重量%および酸化防止剤 0.05 重量%を加えた原料液を、内容積 6 リットルの攪拌機付き槽型第 1 反応器に連続的に 2 リットル/h r. にて供給し、第 1 反応器出口の固形分濃度 35%とするよう、温度を調節し、相転換を完了させ粒子を形成させた。この時の

第1反応器の攪拌数を90回転/毎分とした。更に、内容積6リットルの攪拌器付き槽型第2反応器、及び同型、同容量の第3反応器にて重合を継続させた。その際、第2、第3反応器出口の固形分濃度を各々55~60%、68~73%になるよう槽内温度を調整した。次いで、230℃の真空脱揮装置に送り未反応スチレン単量体および溶媒を除去し、押出機にて造粒し、ゴム強化スチレン系樹脂組成物(HIPS5)を得た。該HIPS5の分析値は表1に示すとおりであった。

【0045】

(2) ポリフェニレンエーテル

ポリフェニレンエーテル(PPE)は参考例6の方法により製造した。

[参考例6]

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度 η_{sp} は0.55dl/gであった。

(3) 成分(B)

上記式(1)または上記式(2)で表される成分(B)(B-1~B-4)は、表2に示すR、R'の置換基を有したものを使用した。性状を表2にまとめた。

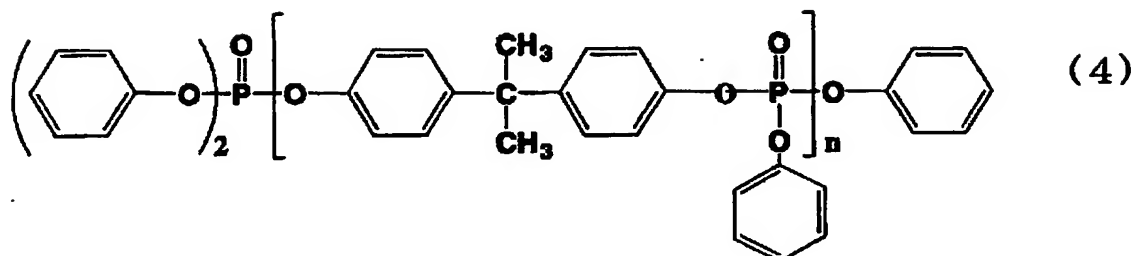
【0046】

(4) 成分(C)

C-1: 下記式(4)の化合物を用いた。市販の大八化学(株)製、商品名CR741を用いた。ここで、nはn=1のものが85重量%、n \geq 2が13重量

%であった。500℃における加熱重量残さは4%、常温で液体であり、分子量(平均値)は739である。

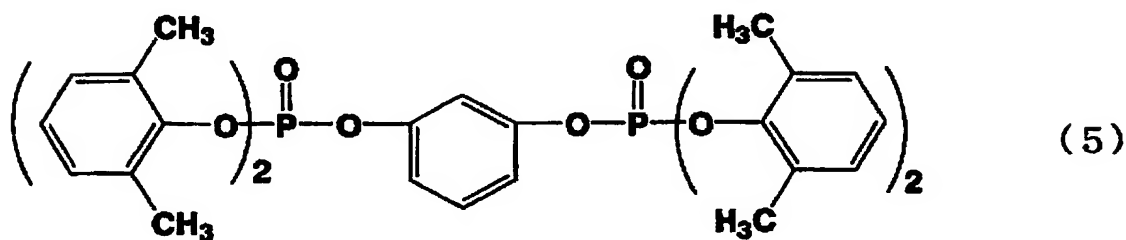
【化7】



【0047】

C-2: 下記式(5)の化合物を用いた。市販の大八化学(株)製、商品名PX200を用いた。500℃における加熱重量残さは4%、融点は96℃であり、分子量は686である。

【化8】



【0048】

(5) 成分(D)

D-1: スチレンとアクリル酸エステル化合物との共重合体として、東亜合成社製のARUFON/XFM-920 ($T_g = 51^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量3800)を使用した。

D-2: ブチルアクリレートと2エチルヘキシルアクリレートの共重合体として、東亜合成社製のARUFON/UP-1021 ($T_g = -71^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量1600)を使用した。

【0049】

[比較例 1～2]

表 3 の組成比の成分 (A)、(B)、及び離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.2 部を、一括混合し、二軸押出機 (ウエルナー社製 ZSK 25 mm、 $L/D=42$) を用い、 220°C で熔融押出を行い、ペレットを得た。この際、スクリー回転数は 250 rpm 、吐出量は 15 kg/hr であった。このようにして得られたペレットを前述の射出成形機を用い、各成形試験片を作成し、物性及び難燃性評価を実施した。結果を表 3 に示す。比較例 1 では成分 (B) を有しないため難燃性を持たず、比較例 2 では成分 (B) を有しているものの、成分 (B) の溶融点未満での押出し温度であるため、樹脂中に微細に分散せず、結果、衝撃強度、離型性、 3.0 mm 厚みの難燃性が悪化する。

【0050】

[実施例 1～2]

表 3 の組成の成分 (A)、(B) を一括混合し、押出し条件を表 3 に記載した温度に変更した以外は、比較例 2 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 3 に示す。いずれも、良好な機械的物性バランス、離型性、耐金型汚染性に優れ、良好な V-2 性能を有している。特に成分 (B) の分散粒子径が小さい実施例 1 の混練条件のほうが、良好なバランスとなることがわかる。

[実施例 3～6]

表 3、4 の記載の組成、押出条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。実施例 5 においては、成分 (C) は押し出し機途中からサイドフィードした。結果を表 3、4 に示す。いずれも、良好な機械的物性バランス、離型性、耐金型汚染性に優れ、良好な V-2 性能を有している。

【0051】

[実施例 7～8]

表 4 の組成の成分 (A)～(D) を一括混合し、押出し条件を表 4 に記載した温度に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 4 に示す。いずれも、良好な機械的物性バランス、離型性、耐金型汚染性に優れ、良好な V-2 性能を有し、特に成分 (D) を添加することにより、他の性能を低下させることなく耐衝撃強度が向上することがわかる。

[実施例 9～11]

HIPS 成分 (A) を表 4 記載のものに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 4 に示す。HIPS 成分 (A) の粒子径が $3.5\mu\text{m}$ と大きい実施例 10 においては、加熱変形温度、離型性、薄肉厚みの V-2 性能が低下する。また、HIPS 成分 (A) のゴムがローシスポリブタジエンを使用した実施例 11 においては、衝撃強度と薄肉厚みの V-2 性能が低下する。

【0052】

[比較例 3]

表 4 の組成の成分 (A) 及び離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.2 部を混合し、また成分 (C) は押出し機途中からサイドフィードして 220°C で熔融押出を行った。その他は実施例 1 と同様の方法で実施した。結果を表 4 に示す。難燃剤は樹脂中に分散せず、加熱変形温度、離型性、耐金型汚染性、V-2 性能が低下する。

[実施例 12～14]

成分 (A) として、PPE を加え、表 5 の記載の組成、押出条件にした以外は、実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。(実施例 14 においては、成分 (C) は押出し機途中からサイドフィードした。) 結果を表 5 に示す。いずれも、良好な機械的物性バランス、離型性、耐金型汚染性に優れ、良好な V-2 性能を有している。

【0053】

[実施例 15～20]

成分 (A) としての PPE を増量し、表 6 の記載の組成、押出条件にした以外は、実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。(実施例 17 においては、成分 (C) は押出し機途中からサイドフィードした。) 結果を表 5 に示す。いずれも、良好な機械的物性バランス、離型性、耐金型汚染性に優れ、V-1、V-0 を満たす高度な難燃性能を有していることがわかる。

[比較例 4]

成分 (B) の代わりに、表 7 に示す成分 (C) を添加した以外は比較例 3 と同

様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 7 に示す。難燃剤は樹脂中に分散せず、同様の成分 (B) 添加 (実施例 19) に比べて、離型性、耐金型汚染性、難燃性能が低下する。

【0054】

[比較例 5]

比較例 4 において、離型剤としてステアリン酸亜鉛 1.0 重量部を添加した以外は比較例 4 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 7 に示す。耐金型汚染性が低下する。

[比較例 5]

比較例 4 において、離型剤としてステアリン酸亜鉛 1.0 重量部を添加した以外は比較例 4 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 7 に示す。離型性は良好になるが、耐金型汚染性が低下する。

[比較例 6]

成分 (A) 中の PPE の含有量を 45 重量%まで増量させた以外は実施例 1 と同様の方法で押出、成形、試験を実施した。結果を表 7 に示す。加熱変形温度、難燃性能は良好であるが、離型性、流動性が極端に低下する。

【0055】

【表 1】

表 1

	参考例 1 (HIPS 1)	参考例 2 (HIPS 2)	参考例 3 (HIPS 3)	参考例 4 (HIPS 4)	参考例 5 (HIPS 5)
シス 1,4 結合量 (%)	98	98	98	35	98
(a) ゴム含量 (%)	8	8	8	8	12
(b) ゲル含量 (%)	26	32	28	25	30
(b) / (a)	3.25	4.0	3.5	3.13	2.5
平均粒子径 (μm)	1.7	1.9	3.5	1.8	1.8
膨潤指数	10.0	10.5	12	10.0	11.0
還元粘度 (dl/g)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.53

【0056】

【表 2】

表 2

	B-1	B-2	B-3	B-4
式(1)中の R、R'	ベンジル	フェニル	メチル	—
式(2)中の R、R'	—	—	—	フェニル
500℃重量減少残渣	29%	32%	28%	35%
溶融点	257℃	265℃	248℃	194℃
分子量	317	303	241	335

【0057】

【表 3】

表 3

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(A) 成分							
HIPS 種	HIPS1	HIPS1	HIPS1	HIPS1	HIPS1	HIPS1	HIPS1
PPE	100	100	100	100	100	100	100
加熱重量残渣(%)	0	0	0	0	0	0	0
	2	2	2	2	2	2	2
(B) 成分							
種類	無し	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1
添加量		7	7	7	7	7	5
(C) 成分							
種類	無し	無し	無し	無し	無し	無し	C-1
							3
(D) 成分							
種類	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
添加量							
混練条件							
押出し温度(℃)	220	220	260	280	270	260	260
(B) 成分の分散径 (μm)	—	4.0	0.2	1.9	0.3	0.4	0.2
物性値							
シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	10	5	8	6	8	7	9
加熱変形温度(℃)	74	73	75	74	74	75	71
ルトフローレート($\text{g}/10\text{min}$)	7	7	7	8	8	6	10
離型性	△	△	◎	○	○	○	○
耐金型汚染性	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
UL94 難燃性 (3.0mm 厚み) 試験結果	不適合	不適合	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み) 試験結果	不適合	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2

【0058】

【表 4】

表 4

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3
(A) 成分							
HIPS 種	HIPS1	HIPS1	HIPS1	HIPS2	HIPS3	HIPS4	HIPS1
PPE	100	100	100	100	100	100	100
加熱重量残渣(%)	0	0	0	0	0	0	0
	2	2	2	2	2	2	2
(B) 成分							
種類	B-4	B-4	B-4	B-1	B-1	B-1	無し
添加量	7	7	7	7	7	7	
(C) 成分							
種類	無し	無し	無し	無し	無し	無し	C-1
							7
(D) 成分							
種類	無し	D-1	D-2	無し	無し	無し	無し
添加量		5	3				
混練条件							
押出し温度(℃)	220	220	220	260	260	260	220
(B) 成分の分散径 (μm)	2.0	1.2	1.0	0.2	0.2	0.2	—
物性値							
シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	6	8	8	6	8	5	7
加熱変形温度(℃)	74	72	70	74	69	74	68
ルトフローレート($\text{g}/10\text{min}$)	8	10	12	6	7	8	12
離型性	○	○	○	○	△	○	×
耐金型汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
UL94 難燃性 (3.0mm 厚み)							
試験結果	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	不適合
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み)							
試験結果	V-2	V-2	V-2	V-2	不適合	不適合	不適合

【0059】

【表 5】

表 5

	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4
(A) 成分			
HIPS 種	HIPS1	HIPS1	HIPS1
P P E	90	90	90
加熱重量残渣(%)	10	10	10
	6	6	6
(B) 成分			
種類	B-1	B-4	B-1
添加量	5	7	5
(C) 成分			
種類	無し	無し	C-1
			3
(D) 成分			
種類	無し	無し	無し
添加量			
混練条件			
押出し温度(℃)	260	220	260
(B) 成分の分散径 (μm)	0.15	1.2	0.15
物性値			
シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	9	6	8
加熱変形温度(℃)	76	76	73
ルトフローレート($\text{g}/10\text{min}$)	5	5	9
離型性	○	○	○
耐金型汚染性	◎	◎	○
UL94 難燃性 (3.0mm 厚み)			
試験結果	V-2	V-2	V-2
UL94 難燃性 (1.5mm 厚み)			
試験結果	V-2	V-2	V-2

【0060】

【表 6】

表 6

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
(A) 成分						
HIPS 種	HIPS5	HIPS4	HIPS5	HIPS5	HIPS5	HIPS4
	85	85	85	85	80	80
PPE	15	15	15	15	20	20
加熱重量残渣(%)	8	8	8	8	12	12
(B) 成分						
種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
添加量	15	15	10	10	15	15
(C) 成分						
種類	無し	無し	C-1	C-2	無し	無し
			8	8		
(D) 成分						
種類	無し	無し	無し	無し	無し	D-1
添加量						5
混練条件						
押出し温度(℃)	260	260	260	260	270	270
(B) 成分の分散径 (μm)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.1
物性値						
シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	7	5	8	9	7	8
加熱変形温度(℃)	85	86	73	74	90	85
引伸率(%)	5	5	8	8	3	6
離型性	○	○	◎	◎	◎	◎
耐金型汚染性	◎	◎	○	◎	◎	◎
UL94 難燃性 (3.0mm 厚み) 試験結果	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0

【0061】

【表 7】

表 7

	比較例 4	比較例 5 *	比較例 6
(A) 成分			
HIPS 種	HIPS5	HIPS5	HIPS1
	80	80	55
PPE	20	20	45
加熱重量残渣(%)	12	12	22
(B) 成分			
種類	無し	無し	B-1
添加量			5
(C) 成分			
種類	C-1	C-1	無し
	15	15	
(D) 成分			
種類	無し	無し	無し
添加量			
混練条件			
押出し温度(℃)	270	270	280
(B) 成分の分散径 (μm)	-	-	0.1
物性値			
シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	8	8	12
加熱変形温度(℃)	72	70	100
ルトフローレート($\text{g}/10\text{min}$)	6	7	0.5
離型性	Δ	\odot	\times
耐金型汚染性	Δ	\times	\odot
UL94 難燃性 (3.0mm 厚み) 試験結果	V-1	V-1	V-0

*) 比較例 5 は離型剤としてステアリン酸亜鉛を 1.0 部添加した

【0062】

【発明の効果】

本発明の難燃樹脂組成物は、耐衝撃性、耐熱性、流動性、及び難燃性のバランスに優れ、且つ離型性、耐金型汚染性に優れるため、トナーカートリッジ等の薄肉で複雑な形状の電子・電気機器内部部品として使用されるV-2材料に好適であり、またオーディオ等の複雑な形状の電子・電気機器外装用部品として使用されるV-2材料に好適であり、更にはテレビ、コピー、FAX、プリンター機等の大型で複雑な形状の電気・電子機器外装用V-0材料として好適なハロゲン化合物を有しない難燃樹脂成型品を容易に得ることができる。

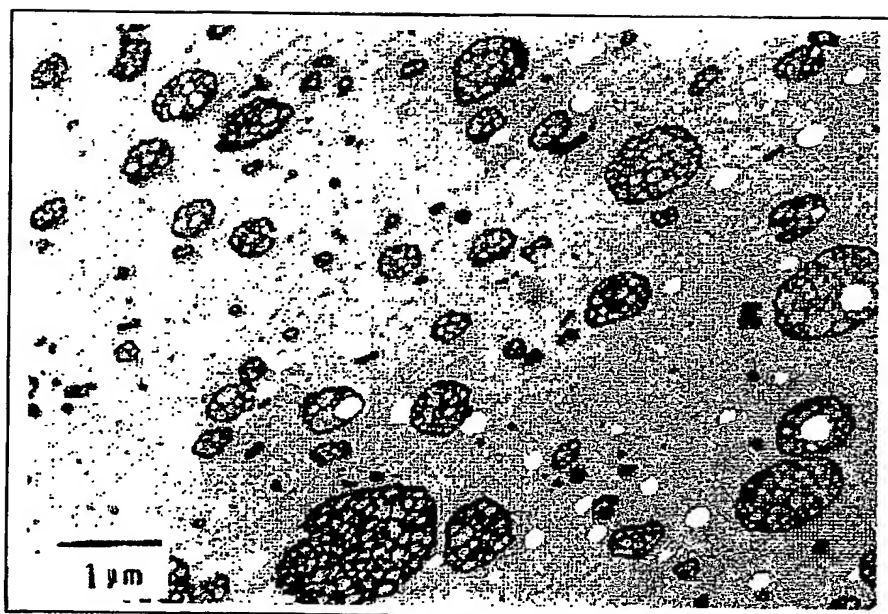
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の難燃樹脂組成物のゴム状重合体及び成分(B)の粒状構造を示した透過型電子顕微鏡写真である。図1中、黒く染色された粒子が成分(A)中に含まれるゴム状重合体であり、グレー色に染色された粒子及び白く抜けた穴が微分散している成分(B)である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン化合物を有しない、難燃性に優れ、且つ耐熱性、流動性、耐衝撃性バランス及び離型性、耐金型汚染性に優れる、電気・電子機器に好適なスチレン系の難燃樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 500℃における加熱重量減少残さが20%未満のスチレン系樹脂100重量部、(B) ハロゲン化合物を有しない難燃成分1～50重量部からなり、成分(B)の分子量が200～2000であり、成分(A)中に平均粒径0.01～3 μ mで粒子状に分散し、且つ成分(B)の500℃における加熱重量減少残さが20%以上で、100℃～400℃に溶融点を持つことを特徴とする難燃樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-090859
受付番号	50300516536
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-090859

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[500199479]

1. 変更年月日
[変更理由]

2000年 7月14日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都文京区小石川1丁目4番1号
エー・アンド・エムスチレン株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

2003年 4月14日

名称変更

住 所
氏 名

東京都文京区小石川1丁目4番1号
P S ジャパン株式会社